

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005341

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-374326
Filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年12月24日

出願番号 Application Number: 特願2004-374326

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

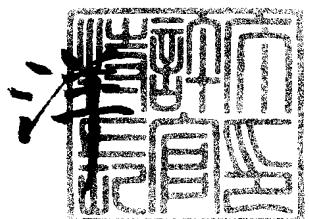
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出願人 Applicant(s): 日本碍子株式会社

2005年4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 WP04896
【提出日】 平成16年12月24日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C04B 38/00 304
C04B 38/08

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 山田 裕丈

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 末信 宏之

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 野口 康

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088616
【弁理士】 渡邊 一平
【氏名又は名称】

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009689
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9001231

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

シリカゲルの粒状物からなり、その 50 % 粒子径 (D_{50}) が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であるセラミック多孔質体製造用造孔剤。

【請求項 2】

前記粒状物が、前記 50 % 粒子径 (D_{50}) との関係で、下記式(1)及び下記式(2)によって規定される粒度分布を有するものである請求項 1 に記載の造孔剤。

$$0.1 \leq D_{10} / D_{50} \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

$$2 \leq D_{90} / D_{50} \leq 5 \quad \dots (2)$$

(但し、 D_{50} ：50 % 粒子径、 D_{10} ：10 % 粒子径、 D_{90} ：90 % 粒子径)

【請求項 3】

前記粒状物が、アスペクト比 5 以下の粒子を 90 質量 % 以上含むものである請求項 1 又は 2 に記載の造孔剤。

【請求項 4】

前記粒状物が、粒子径 $100 \mu\text{m}$ を超える粒子を実質的に含まないものである請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の造孔剤。

【請求項 5】

前記粒状物が、細孔容積 $0.4 \sim 2.0 \text{ m}^1 / \text{g}$ の多孔質体からなるものである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の造孔剤。

【請求項 6】

前記粒状物が、比表面積 (JIS-R 1626) $100 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の粒子からなるものである請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の造孔剤。

【請求項 7】

前記シリカゲルが、全金属元素の総モル数に対して 95 mol % 以上のケイ素を含むものである請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の造孔剤。

【請求項 8】

原料粒状物として 50 % 粒子径 (D_{50}) が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であるシリカゲルの粒状物を用い、

その原料粒状物を目開き $44 \sim 210 \mu\text{m}$ のスクリーンを通過させて篩い分けをし、その 50 % 粒子径 (D_{50}) を $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内に制御することにより、シリカゲルの粒状物からなる造孔剤を得る、セラミック多孔質体製造用造孔剤の製造方法。

【請求項 9】

前記原料粒状物として、前記 50 % 粒子径 (D_{50}) との関係で、下記式(3)及び下記式(4)によって規定される粒度分布を有するものを用いる請求項 8 に記載の製造方法。

$$0.05 \leq D_{10} / D_{50} \leq 0.5 \quad \dots (3)$$

$$2 \leq D_{90} / D_{50} \leq 8 \quad \dots (4)$$

(但し、 D_{50} ：50 % 粒子径、 D_{10} ：10 % 粒子径、 D_{90} ：90 % 粒子径)

【請求項 10】

前記篩い分けを気流篩法により行う請求項 8 又は 9 に記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】セラミック多孔質体製造用造孔剤及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック多孔質体の製造等に好適に用いられる造孔剤に関するものである。より具体的には、シリカゲルの粒状物からなるセラミック多孔質体製造用造孔剤及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

セラミック多孔質体は骨材粒子間の空隙によって多数の細孔が形成された構造体であり、その多数の細孔を活かして吸着材、触媒担体、フィルターの他、軽量の構造材、断熱材、吸音材、防振材等、様々な用途で用いられている。

【0003】

セラミック多孔質体の製造方法としては、例えは、骨材粒子（セラミック粉末等）、分散媒（水等）、有機バインダー、成形助剤等の原料を混合・混練して坏土を得、その坏土を押出成形等の方法により所望の形状に成形し、乾燥するコーチェライトハニカム構造体の製造方法等が開示されている（例えは、特許文献1参照）。

【0004】

通常、上記のような製造方法においては、用途に適合した気孔率や平均細孔径の多孔質体を得るために、或いは通常の焼成操作のみでは得難い高気孔率のセラミック多孔質体を得るために、原料中に造孔剤を添加することが行われている。

【0005】

本出願人も、造孔剤として、可燃性粉末（樹脂粉末、カーボン粉末等）を用いるコーチェライトハニカム構造体の製造方法（例えは、特許文献2参照）、造孔剤として、中空樹脂粒子（アクリル樹脂製マイクロカプセル等）を用いるセラミック構造体の製造方法（例えは、特許文献3参照）、造孔剤として、架橋処理澱粉（リン酸架橋澱粉等）を用いる多孔質セラミック体の製造方法等を既に開示している（例えは、特許文献4参照）。

【0006】

【特許文献1】特許第3227039号公報

【特許文献2】特開2002-219319号公報

【特許文献3】特開2002-326879号公報

【特許文献4】特開2003-238271号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

造孔剤として可燃性粉末を用いる方法は、焼成時に可燃物を焼失させ、その部分に気孔を形成させる方法であり、比較的簡便に気孔を形成させることができるという利点がある。しかしながら、この方法は、i) 造孔剤が燃焼する際に熱応力が作用し、焼結体にクラック（欠陥）が発生する、ii) 造孔剤が燃焼する分、焼成時間が延びる、iii) 造孔剤の燃焼によって二酸化炭素や有害ガスが発生するため、地球温暖化や大気汚染の原因となる、という課題が残されており、未だ十分に満足できるものではなかった。

【0008】

また、造孔剤として中空樹脂粒子を用いる方法は、中空樹脂粒子の嵩密度が小さく、単位質量当たりの造孔効果が大きいことから、少量の添加で高気孔率の多孔質体を得られることに加え、焼成時の発熱が少ないために、熱応力により焼結体にクラックが発生する事態を有効に防止可能であるという利点がある。しかしながら、中空樹脂粒子は機械的強度に乏しく、原料の混合・混練、或いは成形の際に粒子が潰れてしまい、添加量に相応する造孔効果が得られない場合がある、という課題が残されており、なお改善の余地を残すものであった。

【0009】

更に、造孔剤として架橋処理澱粉を用いる方法は、架橋処理澱粉が高温条件下でも粘度が低下し難いことから、乾燥工程において成形体の軟化を防止することができ、変形が少なく、寸法精度に優れた多孔質体を得ることができるという利点がある。しかしながら、架橋処理澱粉は、i) 成形工程において成形体に十分な保形性を付与し難く、成形の際に成形体の変形が発生する場合がある、ii) 架橋処理澱粉も可燃物であるため、可燃性粉末と同様に、欠陥の発生、焼成時間の延長、二酸化炭素・有害ガスの発生等の問題を生ずる、という課題が残されており、更なる改良が望まれていた。

【0010】

以上説明したように、現在のところ、添加量に相応する造孔効果を得ることができ、焼成時間の延長や有害ガスの発生を伴うことなく、クラックや変形等の欠陥が少ない、高品質の多孔質体を得られる造孔剤は未だ開示されておらず、そのような製造方法を創出することが産業界から切望されている。

【0011】

本発明は、上述のような従来技術の課題を解決するためになされたものであり、添加量に相応する造孔効果を得ることができ、焼成時間の延長や二酸化炭素・有害ガスの発生を伴うことなく、クラックや変形等の欠陥が少ない、高品質の多孔質体を得られる造孔剤、及びその製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上述のような従来技術の課題を解決するために銳意検討した結果、有機物等の可燃物ではなく、無機多孔質材料であるシリカゲルの粒状物からなり、その50%粒子径を所定の範囲内に制御したものを造孔剤として用いることにより、上記の課題を解決し得ることに想到し、本発明を完成させた。具体的には、本発明によれば、以下の造孔剤、及びその製造方法が提供される。

【0013】

[1] シリカゲルの粒状物からなり、その50%粒子径(D_{50})が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であるセラミック多孔質体製造用造孔剤。

【0014】

[2] 前記粒状物が、前記50%粒子径(D_{50})との関係で、下記式(1)及び下記式(2)によって規定される粒度分布を有するものである請求項1に記載の造孔剤。

$$0.1 \leq D_{10} / D_{50} \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

$$2 \leq D_{90} / D_{50} \leq 5 \quad \dots (2)$$

(但し、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{10} : 10%粒子径、 D_{90} : 90%粒子径)

【0015】

[3] 前記粒状物が、アスペクト比5以下の粒子を90質量%以上含むものである前記[1]又は[2]に記載の造孔剤。

【0016】

[4] 前記粒状物が、粒子径 $100 \mu\text{m}$ を超える粒子を実質的に含まないものである前記[1]～[3]のいずれかに記載の造孔剤。

【0017】

[5] 前記粒状物が、細孔容積 $0.4 \sim 2.0 \text{ m}^3/\text{g}$ の多孔質体からなるものである前記[1]～[4]のいずれかに記載の造孔剤。

【0018】

[6] 前記粒状物が、比表面積(JIS-R1626) $100 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の粒子からなるものである前記[1]～[5]のいずれかに記載の造孔剤。

【0019】

[7] 前記シリカゲルが、全金属元素の総モル数に対して95mol%以上のケイ素を含むものである前記[1]～[6]のいずれかに記載の造孔剤。

【0020】

[8] 原料粒状物として50%粒子径(D_{50})が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であるシリカゲルの

粒状物を用い、その原料粒状物を目開き $44\sim210\mu\text{m}$ のスクリーンを通過させて篩い分けをし、その50%粒子径(D_{50})を $10\sim100\mu\text{m}$ の範囲内に制御することにより、シリカゲルの粒状物からなる造孔剤を得る、セラミック多孔質体製造用造孔剤の製造方法。

【0021】

【9】前記原料粒状物として、前記50%粒子径(D_{50})との関係で、下記式(3)及び下記式(4)によって規定される粒度分布を有するものを用いる前記【8】に記載の製造方法。

$$0.05 \leq D_{10}/D_{50} \leq 0.5 \quad \cdots (3)$$

$$2 \leq D_{90}/D_{50} \leq 8 \quad \cdots (4)$$

(但し、 D_{50} : 50%粒子径、 D_{10} : 10%粒子径、 D_{90} : 90%粒子径)

【0022】

【10】前記篩い分けを気流篩法により行う前記【8】又は【9】に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0023】

本発明の造孔剤は、添加量に相応する造孔効果を得ることができ、焼成時間の延長や二酸化炭素・有害ガスの発生を伴うことなく、クラックや変形等の欠陥が少ない、高品質の多孔質体を得ることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明の造孔剤、及びその製造方法を実施するための最良の形態について、具体的に説明する。

【0025】

【1】造孔剤

本発明の造孔剤は、シリカゲルの粒状物からなり、その50%粒子径(D_{50})が $10\sim100\mu\text{m}$ のものである。無機多孔質材料であるシリカゲルを造孔剤として用いることにより、造孔剤として可燃物を用いた場合の不具合、例えば、クラックの発生、焼成時間の延長、或いは二酸化炭素・有害ガスの発生等を有効に防止することができる。また、シリカゲルは多孔質体からなる粒子であり、中空樹脂粒子と同様に単位質量当たりの造孔効果が大きいことから、少量の添加で高気孔率の多孔質体を得ることができる。その一方で、中空樹脂粒子と比較すると機械的強度が高く、原料の混合・混練、或いは成形の際に粒子が潰れてしまうことが少ないため、添加量に相応する造孔効果を得ることが可能である。

【0026】

シリカゲルとは、主成分であるモノケイ酸($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)の分子が相互に結合された三次元網目骨格を有し、その三次元網目骨格の間隙に微細な細孔が多数形成されたキセロゲルである。本発明の造孔剤は、このようなシリカゲルの粒状物からなる。この「粒状物」とは、特に造粒された粒子であることを必要とせず、一般に粉状物と称されるものを含む概念である。

【0027】

本発明の造孔剤においては、シリカゲルは、主成分がモノケイ酸であればよく、本発明の効果を阻害しない限りにおいて他の成分が含まれていてもよい。但し、全金属元素の総モル数に対して $95\text{mol}\%$ 以上のケイ素を含むものであることが好ましく、 $98\text{mol}\%$ 以上のケイ素を含むものであることがより好ましく、 $99\text{mol}\%$ 以上のケイ素を含むものであることが特に好ましい。このように本発明の造孔剤はケイ素含有率が高いものであることが好ましいが、精製技術や製造コストを考慮すると、通常は、 $99.99\text{mol}\%$ 以下のものが用いられる。

【0028】

シリカゲルには主成分であるシリカの他、シリカゲルの製造過程において添加せしめる酸やアルカリ等の成分が残存している場合がある。これらの成分が多量に残存することにより、ケイ素の含有率が前記範囲未満となると、造孔剤を含む成形体を焼成した際にその

成形体（ひいては焼結体）が必要以上に収縮してしまうおそれがあり好ましくない。

【0029】

ケイ素の含有率は、例えば、重量法や蛍光X線分析装置（XRF：X-ray Fluorescence Spectrometer）等の従来公知の分析方法・装置によって算出することができる。但し、本明細書においてケイ素の含有率を示す場合には、重量法により算出された値を示すものとする。

【0030】

本発明の造孔剤は、50%粒子径（D₅₀）が10～100μmの範囲内の粒状物であることが必要であり、10～80μmの範囲内の粒状物であることが好ましく、10～50μmの範囲内の粒状物であることが更に好ましい。50%粒子径をこの範囲内とすることにより、実用可能な平均細孔径を備えた多孔質体を得ることができる。

【0031】

50%粒子径が前記範囲未満であると、得られる多孔質体の平均細孔径が急激に小さくなるため、フィルターのようにガスや液体の透過性が要求される用途において使用することが困難となる。例えば、ディーゼルエンジン自動車等のディーゼル機関から排出される粒子状物質（PM：Particulate Matter）を捕集するディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF：Diesel Particulate Filter）の場合には、平均細孔径が10μm以上であることが好ましいが、50%粒子径が10μm未満であると、そのような平均細孔径の多孔質体を得ることが困難となる場合がある。

【0032】

一方、50%粒子径が前記範囲を超えると、焼成の際に骨材粒子同士が焼結されて強固なネックが形成されるのを阻害する場合があり、骨材粒子同士の結合力の低下に起因して、焼結体の機械的強度が低下し、酷い場合には焼結体が崩壊するおそれもある。

【0033】

なお、本明細書において「x%粒子径（D_x）」というときは、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（例えば、商品名：LA-920、堀場製作所製、等）により測定される粒子径であって、粒状物の累積質量が粒状物の全質量に対してx%となる点の粒子径を意味する。例えば、ガラスピーカー中にて測定対象となる粒状物1gをイオン交換水50gに超音波分散により分散させ、その懸濁液を適当な濃度に希釈して測定装置のセル内に注入し、更に、測定装置内で2分間超音波分散を行った後に粒子径の測定を行う方法等により測定することができる。この測定方法においては、「50%粒子径（D₅₀）」が、いわゆる平均粒子径ということになる。

【0034】

本発明の造孔剤は、粒状物が、50%粒子径（D₅₀）との関係で、下記式（1）及び下記式（2）によって規定される粒度分布を有するものであることが好ましい。粒度分布をこの範囲内とし、粒度分布をよりシャープにすることにより、実用可能な平均細孔径を備えた多孔質体を得ることができる。

$$0.1 \leq D_{10}/D_{50} \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

$$2 \leq D_{90}/D_{50} \leq 5 \quad \dots (2)$$

（但し、D₅₀：50%粒子径、D₁₀：10%粒子径、D₉₀：90%粒子径）

【0035】

D₁₀/D₅₀が前記範囲未満であると、得られる多孔質体の平均細孔径が急激に小さくなるため、平均細孔径が10μm以上の多孔質体を得ることが困難となる場合がある。一方、D₁₀/D₅₀が前記範囲を超えると、篩い分けにより本発明の造孔剤を得る際にその回収率が低くなる点において好ましくない。上記の効果をより確実に得るためにには、D₁₀/D₅₀は0.2～0.5であることが更に好ましく、0.3～0.5であることが特に好ましい。

【0036】

また、D₉₀/D₅₀が前記範囲未満であると、篩い分けにより本発明の造孔剤を得る際にその回収率が低くなる点において好ましくない。一方、D₁₀/D₅₀が前記範囲を超えると

、得られる多孔質体の平均細孔径が急激に小さくなるため、平均細孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の多孔質体を得ることが困難となる場合がある。上記の効果をより確実に得るためにには、D₉₀/D₅₀は2~4であることがより好ましく、2~3であることが特に好ましい。

【0037】

本発明の造孔剤は、粒状物が、アスペクト比5以下の粒子を90質量%以上含むものであることが好ましい。アスペクト比5以下の粒子の含有率が前記範囲を超えると、焼成後にできる気孔の真円度が低くなりガス透過の圧力損失が高くなる点において好ましくない。上記の効果をより確実に得るためにには、アスペクト比5以下の粒子を95質量%以上含むものであることがより好ましく、98質量%以上含むものであることが特に好ましい。

【0038】

一般に、「アスペクト比」とは、粒子の短径に対する長径の比率をいい、本明細書においては、アスペクト比5以下の粒子の含有率を以下のようにして決定する。即ち、シリカゲル粒状物を走査型電子顕微鏡で撮影し、その撮影画像の $622\text{ }\mu\text{m}\times 419\text{ }\mu\text{m}$ の領域から任意の50個の粒子を選択し、その長径と短径から各粒子のアスペクト比を算出し、その50個の粒子中のアスペクト比5以下の粒子の比率を、アスペクト比5以下の粒子の含有率とする。この際、粒子の短径は、その粒子の重心を通過する最短の粒子径、粒子の長径は、その粒子の重心を通過する最長の径とする。

【0039】

本発明の造孔剤は、粒状物が、粒子径 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒子を実質的に含まないものであることが好ましい。粒子径 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える粗大粒子を実質的に含まないものとすることにより、多孔質体に粗大な細孔が形成され、その部分が欠陥となることを有効に防止することができる。また、例えば、押出成形法を利用して極めて薄い隔壁を有するハニカム構造の成形体を得るような場合に、押出用口金のスリット（ここから押し出された部分が隔壁となる）が目詰まりし、押出圧力が上昇する不具合を有効に防止することも可能である。

【0040】

なお、ここにいう「実質的に含有しない」とは、粒子径 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒子が0.01質量%以下であること、換言すれば、粒子径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子が99.99質量%を超えることを意味するものとする。

【0041】

本発明の造孔剤は、粒状物が、細孔容積 $0.4\sim 2.0\text{ ml/g}$ の多孔質体からなるものであることが好ましい。細孔容積をこの範囲内とすることにより、添加量に相応する造孔効果を得ることができる。

【0042】

細孔容積が前記範囲未満であると、十分な造孔効果を得ることが困難となる場合がある。一方、細孔容積が前記範囲を超えると、粒状物の機械的強度が低下し、原料の混合・混練、或いは成形の際に粒子が潰れてしまい、添加量に相応する造孔効果が得られない場合がある。上記の効果をより確実に得るためにには、細孔容積は $0.6\sim 2.0\text{ ml/g}$ であることが更に好ましく、 $1.0\sim 2.0\text{ ml/g}$ であることが特に好ましい。

【0043】

なお、ここにいう「細孔容積」とは、水銀ポロシメーター（商品名：オートポア9405型、マイクロメリティック社製）を使用して測定された細孔容積を意味するものとする。

【0044】

本発明の造孔剤は、粒状物が、比表面積（JIS-R1626） $100\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ の粒子からなるものであることが好ましい。比表面積をこの範囲内とすることにより、得られる焼結体の機械的強度を確保しつつ、十分な造孔効果を得ることができるという効果がある。

【0045】

比表面積が前記範囲未満であると、造孔効果が不十分となる場合があり好ましくない。

一方、比表面積が前記範囲を超えると、得られる焼結体の機械的強度が低下するおそれがあり好ましくない。上記の効果をより確実に得るためにには、比表面積は $300\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましく、 $600\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。

【0046】

なお、ここにいう「比表面積」とは、JIS-R1626（ファインセラミックス粉体の気体吸着 BET 法による比表面積の測定方法）の記載に準拠して測定された比表面積を意味するものとする。

【0047】

【2】製造方法

本発明の造孔剤の製造方法は、原料粒状物として 50% 粒子径 (D_{50}) が $10\sim150\mu\text{m}$ であるシリカゲルの粒状物を用い、その原料粒状物を目開き $44\sim210\mu\text{m}$ のスクリーンを通過させて篩い分けをし、その 50% 粒子径を $10\sim100\mu\text{m}$ の範囲内に制御することにより、シリカゲルの粒状物からなる造孔剤を得るものである。このような方法により、既述の本発明の造孔剤を製造することができる。

【0048】

本発明の製造方法においては、原料粒状物として 50% 粒子径が $10\sim150\mu\text{m}$ であるシリカゲルの粒状物を用いる必要があり、50% 粒子径が $10\sim120\mu\text{m}$ の粒状物を用いることが好ましい。50% 粒子径が $10\sim100\mu\text{m}$ の範囲内に制御された粒状物を得るためにある。

【0049】

原料粒状物の 50% 粒子径が前記範囲未満であると、篩い分けを行っても 50% 粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上の粒状物を得られない場合がある。一方、原料粒状物の 50% 粒子径が前記範囲を超えると、篩い分けを行っても 50% 粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粒状物を得られない場合がある。50% 粒子径のみならず後述する粒度分布を適正なものとするという観点からは、原料粒状物として 50% 粒子径が $25\sim100\mu\text{m}$ の粒状物を用いることが更に好ましく、50% 粒子径が $25\sim80\mu\text{m}$ の粒状物を用いることが特に好ましい。

【0050】

本発明の製造方法においては、原料粒状物として 50% 粒子径が制御されたものを用いることに加え、50% 粒子径 (D_{50}) との関係で、下記式(3) 及び下記式(4)によって規定される粒度分布を有するものを用いることが好ましい。

$$0.05 \leq D_{10}/D_{50} \leq 0.5 \quad \dots (3)$$

$$2.0 \leq D_{90}/D_{50} \leq 8.0 \quad \dots (4)$$

(但し、 D_{50} ：50% 粒子径、 D_{10} ：10% 粒子径、 D_{90} ：90% 粒子径)

【0051】

D_{10}/D_{50} が前記範囲内の原料粒状物を用いることによって、下記式(1)によって規定される粒度分布を有する粒状物を得ることができる。上記の効果をより確実に得るためにには、原料粒状物の D_{10}/D_{50} が $0.07\sim0.5$ の範囲内の原料粒状物を用いることがより好ましく、 $0.08\sim0.5$ の範囲内の原料粒状物を用いることが特に好ましい。

$$0.1 \leq D_{10}/D_{50} \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

【0052】

また、 D_{90}/D_{50} が前記範囲内の原料粒状物を用いることによって、下記式(2)によって規定される粒度分布を有する粒状物を得ることができる。上記の効果をより確実に得るためにには、原料粒状物の D_{90}/D_{50} が $2\sim7$ の範囲内の原料粒状物を用いることがより好ましく、 $2\sim6$ の範囲内の原料粒状物を用いることが特に好ましい。

$$2 \leq D_{90}/D_{50} \leq 5 \quad \dots (2)$$

【0053】

本発明の製造方法においては、前記の原料粒状物を目開き $44\sim210\mu\text{m}$ のスクリーンを通過させて篩い分けをする必要がある。50% 粒子径が $10\sim100\mu\text{m}$ の範囲内に制御された粒状物を得るためにある。

【0054】

スクリーンの目開きが前記範囲未満であると、 D_{10}/D_{50} の値が小さくなるという不具合がある点において好ましくない。一方、スクリーンの目開きが前記範囲を超えると、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える粗大粒子を除去することが困難となるという不具合がある。上記の効果をより確実に得るためにには、目開き $85\sim170\text{ }\mu\text{m}$ のスクリーンを通過させて篩い分けをすることが好ましく、目開き $85\sim145\text{ }\mu\text{m}$ のスクリーンを通過させて篩い分けをすることが更に好ましい。

【0055】

前記のような目開きのスクリーンを通過させて篩い分けをする限り、篩い分けの方法は特に限定されるものではなく、従来公知の篩い分け法を適宜選択して採用すればよい。例えば、振動篩法、遠心篩法、気流篩法等を採用することができる。

【0056】

但し、本発明の製造方法では、篩い分け法として気流篩法を採用することが好ましい。シリカゲルはそれ自体が多孔質体であり、見かけ密度が小さい軽量の粒子であるため、気流に乗り易く、気流篩法による分級処理が適していることによる。一方、軽量のシリカゲル粒子は振動篩や遠心篩では十分な処理能力を確保できない場合がある。気流篩法により篩い分けを行う方法としては、例えば、所定の目開き径を有する円筒状スクリーンを備えた気流分級機（例えば、商品名：ファインシフターMTS-D101、大川原製作所製）を用い、円筒状スクリーンの内部空間に原料粒状物を気流とともに投入し、円筒状スクリーンの外部から風力吸引しながら、原料粒状物を円筒状スクリーンを通過させて篩い分けをする方法等が挙げられる。このような方法は分級処理能力が高く、生産効率を向上させることができる点において好ましい。

【0057】

なお、原料粒状物となるシリカゲル粒状物は、例えば、ケイ酸ナトリウム（水ガラス： $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ）に対して、 $10\sim95^\circ\text{C}$ の冷却下、塩酸や硫酸等の酸を添加しながら激しく攪拌することにより両物質を反応させてヒドロゲルを得、これを硝酸アンモニウム（ NH_4NO_3 ）等の塩基で中和した後、水洗した後、 $20\sim150^\circ\text{C}$ で乾燥・焼成することにより得ることができる。

【0058】

50%粒子径が制御された原料粒状物を得るための方法としては、例えば、反応時のpHにより一次粒子径を調整する方法等が挙げられる。ケイ酸ナトリウムと酸を反応させる際に、pH 7未満の酸性域で反応させると、シリカの表面水酸基の解離が少なくなるため、50%粒子径が小さいシリカゲル粒状物を得ることができる。一方、pH 7を超える塩基性域で反応させると、水酸化物イオン（ OH^- ）が触媒として作用し、シリカ分子間にシロキサン結合が形成されるため、50%粒子径が大きいシリカゲル粒状物を得ることができる。但し、既存のシリカゲル粒状物を粉碎し、分級することにより、或いは市販のシリカゲル製品の中から目的に合致したものを選択することにより、50%粒子径が制御された原料粒状物を得てもよい。

【0059】

なお、本発明の造孔剤として必要な他の条件（例えば、粒度分布、アスペクト比、細孔容積、比表面積等）を満たすシリカゲル粒状物についても、現在市販されている多種多様なシリカゲル製品の中からこれらの条件を満たすものを適宜選択し、或いは粉碎・分級等の処理を施すことにより得ることができる。

【0060】

【3】 使用方法

以上説明した本発明の造孔剤は、例えば、骨材粒子（セラミック粉末等）、分散媒（水等）、有機バインダー、成形助剤等の原料とともに混合して用いることができる。この混合物を混練して坯土を得、その坯土を押出成形等の方法により所望の形状に成形し、乾燥し、焼成すると、その焼結体としてセラミック多孔質体を得ることができる。

【0061】

なお、本発明の造孔剤は、シリカを主たる成分とするため、シリカを構成成分とするセラミック多孔質体を得る際には、骨材粒子の一部として添加することができる。このような方法は、骨材粒子自体が造孔剤として作用することになるため、別途、造孔剤を添加する必要がない点で有用な方法である。

【0062】

例えは、コーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) は、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ等をコーディエライトの理論組成となるように混合したものを原料とし、これらの混合物を焼成することにより得られる。この際のシリカの全部又は一部に代えて本発明の造孔剤を用いることにより、別途、造孔剤を添加することなく、用途に適合した気孔率や平均細孔径のコーディエライト多孔質体を得たり、通常の焼成操作のみでは得難い高気孔率のコーディエライト多孔質体を得たりすることが可能となる。シリカを構成成分とするセラミックとしては、コーディエライトの他、ムライト、フォルステライト、ファイアライト、エンスタタイト、シリカガラス、クリストバライト、陶磁器等が挙げられ、これらのセラミックについてはコーディエライトと同様に本発明の造孔剤の効果を享受することができる。

【実施例】

【0063】

以下、本発明の造孔剤について実施例により具体的に説明する。但し、これらの実施例は本発明の造孔剤の実施形態の一部を示すものに過ぎない。即ち、本発明の造孔剤は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0064】

【実施例1～8、比較例1～2】：

50%粒子径 D_{50} が異なるシリカゲル粒状物を用意した。これらのシリカゲル粒状物は、いずれもアスペクト比5以下の粒子を90質量%以上含み、比表面積 $100 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の粒子からなり、全金属元素の総モル数に対して 95 mol % 以上のケイ素を含むものであった。これらのシリカゲル粒状物と、タルク（平均粒子径 $15 \mu\text{m}$ ）、カオリン（平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ ）、及びアルミナ（平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ ）の各粉末からなるセラミック原料をコーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) となるように混合した。

【0065】

これらのセラミック原料 100 質量部に対して、5 質量部のメチルセルロース粉末を有機バインダーとして添加し、乾式混合を行った。なお、シリカゲル粒状物としては、全て細孔容積が 1 ml/g のものを用いた。また、シリカゲル粒状物の量は、セラミック原料全質量のうち 13 質量%とした。

【0066】

その後、前記の混合物をシグマ型ニーダーにより混練して坏土を得、その坏土を真空土練機を用いて押し出すことにより、円柱状（外径 50 mm φ）に成形された円柱状坏土を得た。幅 0.3 mm 、ピッチ 1.8 mm のスリットが格子状に形成されたハニカム成形用口金が装着された外径 60 mm φ のプランジャーを別途用意し、前記の円柱状坏土をこのプランジャーに充填し、押し出す方法により、隔壁によって多数のセルが区画・形成されたハニカム成形体を得た。このハニカム成形体は、外径 40 mm φ、長さ 60 mm のものであった。

【0067】

上記のハニカム成形体を $60 \sim 80^\circ\text{C}$ で乾燥し、 $1380 \sim 1430^\circ\text{C}$ で焼成することにより、コーディエライト多孔質体を得た。このコーディエライト多孔質体は、外径 38 mm φ、長さ 55 mm 、セル形状が約 $1.8 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm}$ の正方形、隔壁厚さが 0.3 mm 、セル密度が約 30 セル/ cm^2 のものであった。これらのコーディエライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表1及び図1に示す。なお、気孔率及び平均細孔径については、水銀ボロシメーター（商品名：オートボア 9405型、マイクロメリティック社製）を使用して測定した。

【表1】

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2
造孔材	D ₁₀	0.7	2	1.5	2.5	5	7.5	5	10	18	25
	D ₅₀	7	10	25	25	25	50	50	80	100	150
	D ₉₀	35	52	140	125	75	50	200	350	360	420
	D ₁₀ /D ₅₀	0.1	0.2	0.06	0.1	0.2	0.3	0.1	0.13	0.18	0.17
	D ₉₀ /D ₅₀	5	5.2	5.6	5	3	2	4	4.4	3.6	2.8
	多孔質体 気孔率 平均細孔径	(体積%)	48	51	52	48	49	53	52	51	50
	(μm)	3	10	10	16	18	24	27	31	40	—

※ 比較例2は焼成の際に成形体が崩壊し、多孔質体を得られなかつた

50%粒子径が10~100 μm のシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた実施例1~8のコーチュライト多孔質体は、DPF用途で必要とされる10 μm 以上の平均細孔径を有しており、良好な結果を示した。

【0070】

一方、50%粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満のシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた比較例1のコージエライト多孔質体は、平均細孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満となり、D P F用途で必要とされる $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平均細孔径を確保することができなかった。また、50%粒子径が $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えるシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた比較例2の条件では、焼成の際に成形体が崩壊し、コージエライト多孔質体を得ることができなかった。

【0071】

【実施例9～11】：

D_{50} 、 D_{10}/D_{50} 、ないしは D_{90}/D_{50} の値が異なるシリカゲル粒状物を用意した。これらのシリカゲル粒状物を原料粒状物として用い、その原料粒状物を目開き $145\text{ }\mu\text{m}$ のスクリーンを通過させて篩い分けを行った。これらの篩い分けを行ったシリカゲル粒状物を造孔剤として用い、実施例1と同様にしてコージエライト多孔質体を得た。これらのコージエライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表2に示す。なお、篩い分けは、目開き径 $145\text{ }\mu\text{m}$ の円筒状スクリーンを備え、その円筒状スクリーンの内部空間に原料粒状物を投入し、これを円筒状スクリーンの外部から風力吸引しながら篩い分けを行う気流分級機（商品名：ファインシフターM T S-D 1 0 1、大川原製作所製）により行った。

【0072】

【表2】

			実施例9	実施例10	実施例11
造孔材(分級前)	D_{10}	(μm)	2.7	2.8	7.6
	D_{50}		29	26	26
	D_{90}		132	95	55
	D_{10}/D_{50}		0.09	0.11	0.29
	D_{90}/D_{50}		4.6	3.7	2.1
造孔材(分級後)	D_{10}	(μm)	2.5	2.7	7.5
	D_{50}		25	24	25
	D_{90}		115	75	50
	D_{10}/D_{50}		0.1	0.11	0.3
	D_{90}/D_{50}		4.4	3.1	2
多孔質体	気孔率 (体積%)		48	49	53
	平均細孔径 (μm)		10	16	24

【0073】

実施例9のシリカゲル粒状物は、篩い分け前には D_{10}/D_{50} が0.1未満であったが前記の篩い分けを行うことにより、 D_{10}/D_{50} が0.1～0.5の範囲に制御された。実施例10～11のシリカゲル粒状物は、当初から D_{10}/D_{50} が0.1～0.5、 D_{90}/D_{50} が2～5の範囲を満たすものであったが、前記の篩い分けを行うことにより、更にその粒度分布がシャープになった。

【0074】

【実施例12～16】：

D_{10}/D_{50} 、ないしは D_{90}/D_{50} の値が異なるシリカゲル粒状物を用いて、実施例1と同様にしてコージエライト多孔質体を得た。これらのコージエライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表3に示す。

【0075】

【表3】

			実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
造孔剤	D ₁₀	(μm)	1.5	2.5	5.8	7.5	12.5
	D ₅₀		25	25	24	27	25
	D ₉₀		140	125	75	62	50
	D ₁₀ /D ₅₀		0.06	0.10	0.24	0.28	0.5
	D ₉₀ /D ₅₀		5.6	5.2	3.1	2.3	2
多孔質体	気孔率 (体積%)	52	48	50	53	52	
	平均細孔径 (μm)	10	17	18	19	25	

【0076】

D₁₀/D₅₀が0.1~0.5、D₉₀/D₅₀が2~5のシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた実施例13~16のコーチェライト多孔質体は、DPF用途で必要とされる10μm以上の平均細孔径を有しており、良好な結果を示した。

【0077】

一方、D₁₀/D₅₀及びD₉₀/D₅₀が前記の範囲外であるシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた実施例12のコーチェライト多孔質体は、使用したシリカゲルの粒径の割には平均細孔径が極端に小さくなり、DPF用途で必要とされる平均細孔径の下限値10μmを漸く確保するに留まった。

【0078】

【実施例17~23】：

細孔容積が異なるシリカゲル粒状物を用意し、これらのシリカゲル粒状物について微小圧縮強度を測定することにより、粒状物の機械的強度を評価した。その結果を表4に示す。また、これらのシリカゲル粒状物をシグマ型ニーダーにより1時間混練した後、目開き44μmの篩いを用いて篩い分けをし、篩上に残留したシリカゲル粒状物の比率を確認することにより、粒状物の機械的強度を評価した。更に、これらのシリカゲル粒状物を用いて、実施例1と同様にしてコーチェライト多孔質体を得た。これらのコーチェライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表4に示す。なお、微小圧縮強度については、微小圧縮試験機（商品名：MCTE-200、島津製作所製）を使用して測定した。

【0079】

【表4】

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
造孔材	D ₁₀	6.8	7	6.9	7.5	7.3	6.8	7.3
	D ₅₀ (μm)	26	26	23	25	22	22	25
	D ₉₀	66	65	59	61	58	59	60
	D ₁₀ /D ₅₀	0.26	0.27	0.3	0.3	0.33	0.31	0.29
	D ₉₀ /D ₅₀	2.5	2.5	2.6	2.4	2.6	2.7	2.4
	細孔容積 (ml/g)	0.2	0.4	0.6	1	1.5	2	2.2
	微小圧縮強度 (g/f)	8	7.5	5.5	5	4.5	4	3
	気孔率 (体積%)	30	40	45	52	55	60	65
	多孔質体 平均細孔径 (μm)	17	18	20	25	22	21	21

【0080】

表4に示すように、細孔容積と微小圧縮強度の間には強い相関が認められた。具体的には、細孔容積が小さい粒状物は微小圧縮強度が高く、逆に細孔容積が大きい粒状物は微小圧縮強度が低い、という傾向を示した。

【0081】

細孔容積が0.4～2.0 ml/gのシリカゲル粒状物を造孔剤として用いた実施例18～22のコーチェライト多孔質体は、DPF用途で必要とされる40体積%以上の気孔率を有しており、良好な結果を示した。

【0082】

一方、細孔容積が2.0 ml/gを超える実施例23のシリカゲル粒状物はシリカゲル粒子が破壊されていることが認められた。また、細孔容積が0.4 ml/g未満の実施例17のシリカゲル粒状物は得られた多孔質体の気孔率が低く、十分な造孔効果を得ることが困難となる傾向が認められた。

【0083】

【実施例24～29】：

細孔容積が異なるシリカゲル粒状物を用意し、これらのシリカゲル粒状物の量を変化させて、実施例1と同様にしてコーチェライト多孔質体を得た。これらのコーチェライト多孔質体について気孔率及び平均細孔径を測定した結果を表5に示す。

【0084】

【表5】

		実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
D ₁₀	(μm)	6.8	6.8	6.8	7	7	7
D ₅₀		26	26	26	26	26	26
D ₉₀		66	66	66	65	65	65
D ₁₀ /D ₅₀		0.26	0.26	0.26	0.27	0.27	0.27
D ₉₀ /D ₅₀		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
細孔容積	(ml/g)	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
微小圧縮強度	(g/f)	8	8	8	7.5	7.5	7.5
添加量	(質量%)	13	18	24	5	13	24
気孔率	(体積%)	30	33	38	40	42	46
平均細孔径	(μm)	19	20	18	20	20	19

【0085】

細孔容積が0.4～2.0 ml/gである実施例27～29のシリカゲル粒状物はセラミック原料全質量の5～24質量%の範囲でいずれもDPF用途で必要とされる40体積%以上の気孔率を有しており、良好な結果を示した。

【0086】

細孔容積が0.4 ml/g未満である実施例27～29のシリカゲル粒状物はセラミック原料全質量の24質量%まで造孔剤の量を増加させても、DPF用途で必要とされる40体積%以上の気孔率を得ることができず、十分な造孔効果を得ることが困難となる傾向が認められた。

【0087】

【実施例30～32】：

粒子径100 μmを超える粗大粒子の含有率が異なるシリカゲル粒状物を用意し、これらのシリカゲル粒状物を用いて、実施例1と同様の方法により得た円柱状坯土を得た。2 mm×0.3 mmの短冊形スリットが形成された口金が装着された外径60 mmのプランジャーを別途用意し、前記の円柱状坯土をこのプランジャーに充填し、押し出し試験を行った。この際、12 mm/sという速度で20分間押し出しを継続し、初期押出圧力と20分後の押出圧力を測定した結果を表6に示す。なお、粗大粒子の含有率については、シリカゲル粒状物を水に懸濁させ、目開き105 μmの篩を用いて篩い分け（湿式分級）を行い、篩上に残存した残渣量から算出した。

【0088】

【表6】

			実施例30	実施例31	実施例32
造孔材	D ₁₀	(μ m)	7.5	6.8	6.8
	D ₅₀		25	25	27
	D ₉₀		61	66	71
	D ₁₀ /D ₅₀		0.3	0.27	0.25
	D ₉₀ /D ₅₀		2.4	2.6	2.6
	粗大粒子	(質量%)	0.005	0.01	0.03
成形	細孔容積	(ml/g)	1	1.1	1
	初期押出圧力	(MPa)	4	5	5
	20分後押出圧力	(MPa)	4	6	15

【0089】

粗大粒子を実質的に含有しない（即ち、粗大粒子の含有率が0.01質量%以下、粒子径100μm以下の粒子が99.99質量%を超える）実施例30～31のシリカゲル粒状物は初期押出圧力と20分後押出圧力との間に殆ど差がなかった。即ち、押出圧力の上昇は認められず、良好な結果を示した。

【0090】

粗大粒子の含有率が0.01質量%を超える（即ち、粒子径100μm以下の粒子が99.99質量%以下）実施例32のシリカゲル粒状物は20分後押出圧力が初期押出圧力の3倍にまで上昇し、成形性が低下する傾向が認められた。

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明の造孔剤は、例えば、吸着材、触媒担体、フィルターの他、軽量の構造材、断熱材、吸音材、防振材等、様々な用途で用いられるセラミック多孔質体の製造等に好適に用いることができる。

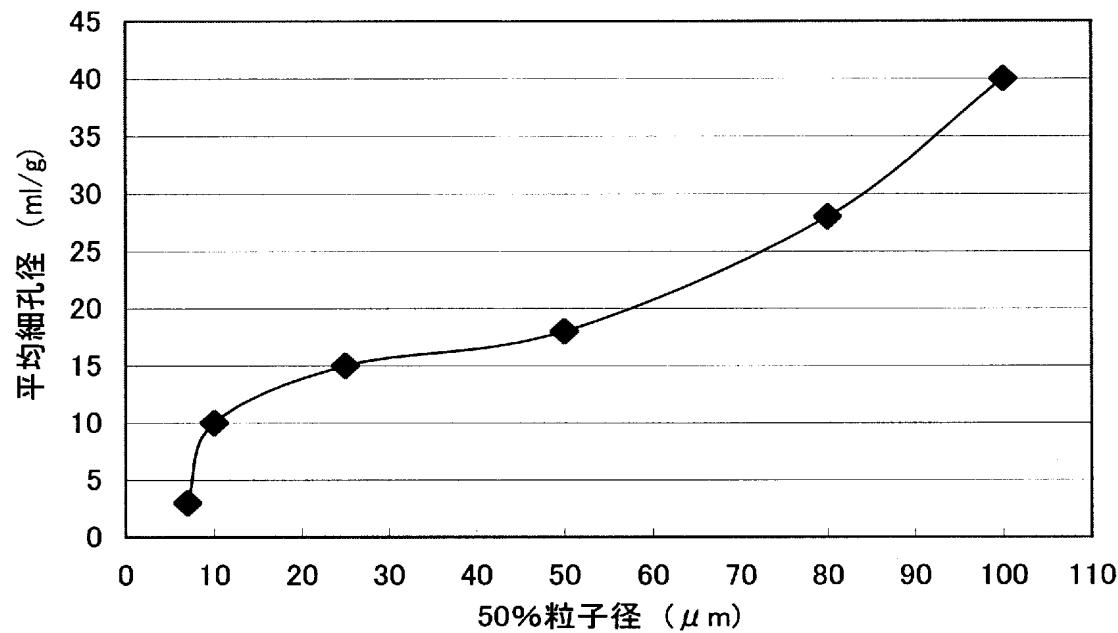
【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】造孔剤の50%粒子径と多孔質体の平均細孔径との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】添加量に相応する造孔効果を得ることができ、焼成時間の延長や二酸化炭素・有害ガスの発生を伴うことなく、クラックや変形等の欠陥が少ない、高品質の多孔質体を得られる造孔剤、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】シリカゲルの粒状物からなり、その50%粒子径(D_{50})が $10\sim100\mu m$ であるセラミック多孔質体製造用造孔剤。

【選択図】なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 0 6 4

19900824

新規登録

5 9 8 1 7 1 0 4 7

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

日本碍子株式会社